

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-017136
(43)Date of publication of application : 18.01.2000

(51)Int.Cl. C08L 51/04
C08F285/00
C08F291/02
C08K 5/521
C08L 69/00

(21)Application number : 10-182596 (71) MITSUBISHI RAYON CO LTD
Applicant :
(22)Date of filing : 29.06.1998 (72)Inventor : KANEKO MANABU
ITO KOICHI
FUJII HIDEYUKI

(54) FIRE RESISTANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a material consisting of a polycarbonate resin or a polycarbonate/ABS alloy rein material free from a bromine/chlorine-based fire retardant, which is characterized in that it has high level of fire retarclance and shock resistance, and exhibits excellent heat resistance and a low die- staining property.

SOLUTION: This resin composition comprises a graft copolymer (A) obtained by graft polymerizing one or two or more kinds of monomers (c) selected from aromatic alkenyl compounds, methacrylic acid esters, acrylic acid esters, cyanide vinyl compounds and copolymerizable monomers in the presence of a conjugate rubber consisting of a polyorganosiloxane (a) and an alkyl-(meth)acrylate rubber (b), a polycarbonate resin (B) and a phosphoric acid ester compound (C).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

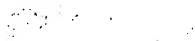
[Patent number] 3471225

[Date of registration] 12.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-17136

(P2000-17136A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	4 J 0 0 2
C 0 8 F 285/00		C 0 8 F 285/00	4 J 0 2 6
	291/02		
C 0 8 K 5/521		C 0 8 K 5/521	
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-182596
 (22) 出願日 平成10年6月29日 (1998.6.29)

(71) 出願人 000006035
 三菱レイヨン株式会社
 東京都港区港南一丁目6番41号
 (72) 発明者 金子 学
 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
 (72) 発明者 伊藤 公一
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
 ヨン株式会社大竹事業所内
 (72) 発明者 藤井 秀幸
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
 ヨン株式会社大竹事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 臭素／塩素系難燃剤を用いないポリカーボネート樹脂あるいはポリカーボネート／ABS系アロイ樹脂材料において、高度なレベルの難燃性、耐衝撃性を有し、優れた耐熱性あるいは低い金型汚染性を示す材料を提供すること。

【解決手段】 ポリオルガノシロキサン (a) およびアルキル (メタ) アクリレートゴム (b) とからなる複合ゴム存在下に、芳香族アルケニル化合物、メタアクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物および共重合可能な単量体から選ばれた一種または二種以上の単量体 (c) をグラフト重合して得られるグラフト共重合体 (A)、ポリカーボネート樹脂 (B) およびリン酸エステル化合物 (C) からなる難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオルガノシロキサン (a) およびアルキル (メタ) アクリレートゴム (b) とからなる複合ゴム存在下に、芳香族アルケニル化合物、メタアクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物および共重合可能な単量体から選ばれた一種または二種以上の単量体 (c) をグラフト重合して得られるグラフト共重合体であって、グラフト共重合体中にポリオルガノシロキサン (a) が65～99重量%含まれるグラフト共重合体 (A)、ポリカーボネート樹脂 (B) およびリン酸エステル化合物 (C) からなる難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物に、さらに芳香族アルケニル化合物、メタアクリル酸エステル、アクリル酸エステル、N-置換マレミド化合物、シアン化ビニル化合物および共重合可能な単量体から選ばれた一種または二種以上の単量体から得られる (共) 重合体 (D) を配合してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物に、さらにポリテトラフロロエチレン (E) を配合してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1～請求項3記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物に、ゴム質重合体存在下に芳香族アルケニル化合物、メタアクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物および共重合可能な単量体から選ばれた一種または二種以上の単量体をグラフト重合して得られたグラフト共重合体 (F) を配合してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、塩素、臭素化合物を含まない難燃性に優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリカーボネート樹脂は、その優れた耐衝撃性あるいは耐熱性を生かして様々な工業用途に用いられているが、成形加工温度が高い、流動性が悪いあるいは衝撃強度の厚み依存性が大きい等の欠点を有している。現在では、この欠点が改良されたポリカーボネート樹脂にABS (アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン) 系樹脂をブレンドした組成物、すなわち、ポリカーボネート/ABSアロイ樹脂が広く用いられている。しかしながら、ポリカーボネート樹脂にABS樹脂をブレンドする方法では、耐衝撃性の厚み依存性の緩和あるいは成形加工温度の低下は可能となるものの、得られるブレンド物はポリカーボネート樹脂より難燃性が低下するため、これを改善すべく各種難燃剤あるいは難燃助剤を添加する方法が行われている。

【0003】 従来難燃性を付与するためその付与能力の高さから塩素、臭素系の難燃剤が使用されてきたが、近年

では、環境問題から、塩素、臭素系化合物の使用が制限されてきている。この問題を解決するため、特公670177号公報等々にリン系難燃剤を使用する方法が提案されている。しかし、該公報実施例に示されている様なポリカーボネート/ABSアロイ樹脂では、強まる流動性向上要求への対応のため、例えば、ポリカーボネートやABSの分子量や配合比を変えて流動性を改良しようとするとしてU94試験 (7段階) で滴下物 (ドリップ) が生じやすくなったり燃焼時間が延び易くなる。この問題を解決するため、特開平6-240127号公報、特開平7-238218号公報等に、ポリカーボネート樹脂あるいはポリカーボネート/ABSアロイ樹脂に各種難燃剤、難燃助剤とともにポリオルガノシロキサンおよびポリアルキル (メタ) アクリレートを含む複合ゴムにビニル系単量体がグラフト重合してなる複合ゴム系グラフト共重合体を添加する方法が提案されている。しかしながら、これら従来技術においても、難燃助剤としてポリテトラフロロエチレンを使用しなければ耐熱性の問題から実用上使用が困難となりポリテトラフロロエチレンの配合が前提となっている。また、リン系難燃剤は比較的低融点のため成型時に材料表面ににじみ出て金型表面を汚す、あるいは、材料の耐熱性を低下させるためその使用量の低減が求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 すなわち従来の臭素/塩素系難燃剤を用いないポリカーボネート/ABSアロイ樹脂材料において、高度なレベルの難燃性、耐衝撃性を有しさらに優れた耐熱性あるいは低い金型汚染性を示す材料は未だ見出されておらず、これを満足する技術の開発が強く望まれていた。

【0005】 本発明の目的は、臭素/塩素系難燃剤を用いないポリカーボネート樹脂あるいはポリカーボネート/ABS系アロイ樹脂材料において、高度なレベルの難燃性、耐衝撃性を有し、優れた耐熱性あるいは低い金型汚染性を示す材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ポリオルガノシロキサンとアルキル (メタ) アクリレートゴムからなる複合ゴムにビニル系単量体をグラフトさせたグラフト共重合体において、そのポリオルガノシロキサンの含有量を規定した該グラフト共重合体を添加することにより、ポリカーボネート系アロイ樹脂材料において難燃助剤を用いずにより少ない難燃剤配合量において難燃ポリカーボネート系アロイ樹脂材料を提供できることを見出し、本発明に到達した。

【0007】 すなわち、本発明の要旨とするところは、ポリオルガノシロキサン (a) およびアルキル (メタ) アクリレートゴム (b) とからなる複合ゴム存在下に、芳香族アルケニル化合物、メタアクリル酸エステル、ア

クリル酸エステル、シアン化ビニル化合物および共重合可能な単量体から選ばれた一種または二種以上の単量体(c)をグラフト重合して得られるグラフト共重合体であって、グラフト共重合体中にポリオルガノシロキサン(a)が65〜99重量%含まれるグラフト共重合体(A)、ポリカーボネート樹脂(B)およびリン酸エステル化合物(C)からなる難燃性熱可塑性樹脂組成物にある。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に係るグラフト共重合体(A)中のポリオルガノシロキサン(a)の含有量は65〜99重量%である。65重量%未満では難燃性付与効果が低くなり、99重量%を超えるとグラフト共重合体のポリカーボネート樹脂への分散性が悪化し樹脂組成物の成型物外観、難燃性が低下し、また樹脂組成物の耐衝撃性が低下する。

【0009】本発明に係るグラフト共重合体(A)に用いるポリオルガノシロキサン(a)としては特に限定されるものではないが好ましくは、ビニル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサンである。

【0010】ポリオルガノシロキサン(a)の製造に用いるジメチルシロキサンとしては、3員環以上のジメチルシロキサン系環状体が挙げられ、3〜7員環のものがある。具体的にはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等が挙げられるが、これらは単独でまたは二種以上混合して用いられる。

【0011】また、ビニル重合性官能基含有シロキサンとしては、ビニル重合性官能基を含有しかつジメチルシロキサンとシロキサン結合を介して結合しうるものであり、ジメチルシロキサンとの反応性を考慮するとビニル重合性官能基を含有する各種アルコキシシラン化合物が好ましい。具体的には、 β -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシブチルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシペンチルジメトキシメチルシランおよび γ -メタクリロイルオキシヘプタジエトキシメチルシラン等のメタクリロイルオキシシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン等のビニルシロキサン、p-ビニルフェニルジメトキシメチルシランなどのビニルフェニルシロキサンさらに γ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシロキサンが挙げられる。

【0012】なお、これらビニル重合性官能基含有シロキサンは、単独で、または二種以上の混合物として用い

ることができる。

【0013】シロキサン系架橋剤としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等が用いられる。

【0014】上記ポリオルガノシロキサン(a)の製法としては、ジメチルシロキサンとビニル重合性官能基含有シロキサンからなる混合物またはさらに必要に応じてシロキサン系架橋剤を含む混合物を乳化剤と水によって乳化させたラテックスを、高速回転による剪断力で微粒子化するホモミキサーや、高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモジナイザー等を使用して微粒子化した後、酸触媒を用いて高温下で重合させ、次いでアルカリ性物質により酸を中和するものである。重合に用いる酸触媒の添加方法としては、シロキサン混合物、乳化剤および水とともに混合する方法と、シロキサン混合物が微粒子化したラテックスを高温の酸水溶液中に一定速度で滴下する方法等があるが、ポリオルガノシロキサンの粒子径の制御のしやすさを考慮するとシロキサン混合物が微粒子化したラテックスを高温の酸水溶液中に一定速度で滴下する方法が好ましい。

【0015】また、ポリオルガノシロキサン(a)の製造の際に用いる乳化剤としては、アニオン系乳化剤が好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウムなどの中から選ばれた乳化剤が使用される。特にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸系の乳化剤が好ましい。

【0016】シロキサン混合物、乳化剤、水および/または酸触媒を混合する方法は、高速攪拌による混合、ホモジナイザーなどの高圧乳化装置による混合などがあるが、ホモジナイザーを使用する方法は、ポリオルガノシロキサンラテックスの粒子径の分布が小さくなるので好ましい方法である。

【0017】ポリオルガノシロキサン(a)の重合に用いる酸触媒としては、脂肪族スルホン酸、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族置換ナフタレンスルホン酸などのスルホン酸類および硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸類が挙げられる。これらの酸触媒は単独でまたは二種以上を組み合わせて用いられる。また、これらの中では、ポリオルガノシロキサンラテックスの安定化作用にも優れている点で脂肪族置換ベンゼンスルホン酸が好ましく、n-ドデシルベンゼンスルホン酸が特に好ましい。また、n-ドデシルベンゼンスルホン酸と硫酸などの鉱酸とを併用すると、ポリオルガノシロキサンラテックスの乳化剤成分に起因する樹脂組成物の外観不良を低減させることができる。

【0018】ポリオルガノシロキサン(a)の重合温度

は、50℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましい。また、ポリオルガノシロキサン(a)の重合時間は、酸触媒をシロキサン混合物、乳化剤および水とともに混合、微粒子化させて重合する場合は2時間以上、より好ましくは5時間以上であり、酸触媒の水溶液中にシロキサン混合物が微粒子化したラテックスを滴下する方法では、ラテックスの滴下終了後1時間程度保持することが好ましい。

【0019】重合の停止は、反応液を冷却、さらにラテックスを苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性物質で中和することによって行うことができる。

【0020】グラフト共重合体(A)を構成するアルキル(メタ)アクリレートゴム(b)は、アルキル(メタ)アクリレートと多官能性アルキル(メタ)アクリレートとの重合物である。グラフト共重合体(A)中のアルキル(メタ)アクリレートゴム(b)の量は特に限定されるものではないが好ましくは0.5〜3.4重量%である。

【0021】本発明に係る複合ゴム((a)+(b))はポリオルガノシロキサン(a)ラテックスにアルキル(メタ)アクリレートおよび多官能アルキル(メタ)アクリレートからなるアルキル(メタ)アクリレート成分を含ませた後重合させることによって製造することができる。

【0022】アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられ、これらを単独または二種以上併用して用いることができる。またグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性および成形光沢を考慮すると、特にn-ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0023】多官能性アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばアリルメタクリレート、エチレンジグリコールジメタクリレート、プロピレンジグリコールジメタクリレート、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート、1,4-ブチレンジグリコールジメタクリレート、トリアリルシアメレート、トリアリルイソシアメレート等が挙げられ、これらを単独または二種以上併用して用いることができる。グラフト共重合体のグラフト構造(アセトン不溶分量、アセトン可溶成分の溶液粘度)を考慮すると好ましい例が多官能性アルキル(メタ)アクリレートの例としては、アリルメタクリレートと1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレートを併用して使用する方法である。

【0024】本発明に用いるポリオルガノシロキサン

(a)とアルキル(メタ)アクリレートゴム(b)からなる複合ゴム((a)+(b))は、ポリオルガノシロキサン成分のラテックス中へ上記アルキル(メタ)アクリレート成分を添加し、通常のラジカル重合開始剤を用いて重合することによって調製できる。アルキル(メタ)アクリレートを添加する方法としては、ポリオルガノシロキサン成分のラテックスと一括で混合する方法とポリオルガノシロキサン成分のラテックス中に一定速度で滴下する方法がある。なお、得られるグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性を考慮するとポリオルガノシロキサン成分のラテックスを一括で混合する方法が好ましい。また、重合に用いるラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中では、レドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸にナトリウム塩、ロンガリット・ヒドロパーオキไซด์を組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

【0025】上記複合ゴムの平均粒子径は特に限定されるものではないが得られる樹脂組成物の耐衝撃性と成形物表面外観を考えると0.01〜0.6μmの範囲にあることが好ましい。

【0026】上記複合ゴムの存在下に、芳香族アルケニル化合物、メタアクリル酸エステル、アクリル酸エステル、シアン化ビニル化合物および共重合可能な単量体から選ばれた一種または二種以上の単量体(c)をラジカル重合することにより、グラフト共重合体(A)が得られる。

【0027】芳香族アルケニル化合物としては例えばスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン等であり、メタアクリル酸エステルとしては例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等であり、アクリル酸エステルとしては例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等であり、シアン化ビニル化合物としては例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等である。メチルメタクリレートを一種使用するかあるいはスチレンとアクリロニトリルの併用することが好ましい。

【0028】グラフト重合は、複合ゴム((a)+(b))のラテックスにビニル系単量体に加え、ラジカル重合法により一段であるいは多段で行うことができる。また、重合に用いるラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤、または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中では、レドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸にナトリウム塩、ロンガリット・ヒドロパーオキไซด์を組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

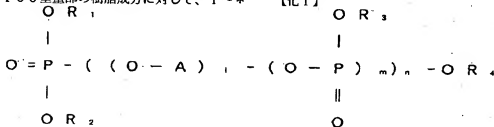
【0029】また、グラフト重合において用いる単量体中にはグラフトポリマーの分子量やグラフト率を調整す

るための各種連鎖移動剤を添加することができる。

【0030】また、グラフト重合には、重合ラテックスを安定化させさらにグラフト共重合体の平均粒子径を制御するために乳化剤を添加することができる。用いる乳化剤としては、特に限定されるものではないが、好ましい例としてはカチオン系乳化剤、アニオン系乳化剤およびノニオン系乳化剤であり、さらに好ましい例としてはスルホン酸塩乳化剤あるいは硫酸塩乳化剤とカルボン酸塩乳化剤を併用させて使用する方法である。

【0031】また、上記のように調製されるグラフト共重合体 (A) の粒子径は特に限定されるものではないが、得られるグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性と成形物表面外観を考慮すると上記複合ゴムの平均粒子径は0.01~0.7μmの範囲にあることが好ましい。

【0032】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物中のグラフト共重合体 (A) の配合量としては成分 (A) および (B) の合計100重量部の樹脂成分に対して、1~*



【0037】(ここで、R₁、R₂、R₃、R₄は、それぞれ独立した水素原子または有機基を表すが、R₁=R₂=R₃=R₄=水素原子を除く。Aは2個以上の有機基を表し、1は0または1であり、mは1以上の整数、nは0以上の整数を表す。) で表せられるリン酸エステル系化合物が挙げられるがこれに限定されるものではない。

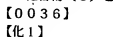
【0038】上記式において、有機基とは例えば、置換されていてもなくても良いアルキル基、シクロアルキル基、アリール基が挙げられる。また、置換されている場合は置換基数には制限が無くアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基等が挙げられ、また、これらの置換基を組み合わせた基 (例えばアリールアルコキシアルキル基) またはこれらの置換基を酸素原子、窒素原子、硫黄原子等により結合して組み合わせた基 (例えば、アリールスルホンアリール基等) を置換基としても良い。また、2個以上の有機基とは上記した有機基から、炭素原子に結合している水素原子の1個以上を除いてできる2個以上の基を意味する。例えば、アルキレン基、および好ましくは (置換) フェニレン基、多核フェノール類例えばフェニールおよびビスフェノールA類から誘導されたものが挙げられ、2以上の遊離原子価の相対的位置は任意である。特に好ましい例として、その前駆体のジオール体としてヒドロキノン、レゾルシノール、ジフェニロールメタン、ジフェニ

*50重量部が好ましい。

【0033】本発明の樹脂組成物を構成するポリカーボネート樹脂 (B) としては、特に限定されないが好ましくはビスフェノールAタイプである。また、芳香族環が有機基置換されても良く、あるいは、ポリシロキサン/ポリシリコン等の珪素あるいは珪素/酸素を主骨格とするポリマー/オリゴマーがグラフトあるいはブロック共重合されてもよい。また、分子量も特に限定されるものではないが、好ましくは粘度平均分子量 (ポリカーボネート樹脂製造会社が推奨) でM_v16000~35000である。

【0034】ポリカーボネート樹脂 (B) の配合量としては成分 (A) および (B) の合計100重量部の樹脂成分に対して、50~99重量部が好ましい。

【0035】本発明の樹脂組成物を構成するリン酸エステル化合物 (C) としては次式



ロールジメチルメタン、ジヒドロキシビフェニル、p,p'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。

【0039】リン酸エステル化合物の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、ジフェニル-2-エチルクレシルホスフェート、トリス (イソプロピルフェニル) ホスフェート、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル、レゾルシニルジフェニルホスフェート等のモノホスフェートおよび、ビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、トリオキシベンゼントリホスフェート等であるところのビスフェノールA-ビス (ジクレジルホスフェート)、フェニレンビス (ジフェニルホスフェート)、フェニレンビス (ジトリルホスフェート)、フェニレンビス (ジキシルホスフェート) 等のポリホスフェートが挙げられる。好ましくはトリフェニルホスフェート、トリキシルホスフェート、フェニレンビス (ジフェニルホスフェート)、フェニレンビス (ジ

キシルフオスフェート)、であり、さらに好ましくはトリフェニルフオスフェートである。

【0040】リン酸エステル系化合物(C)の配合量は成分(A)および(B)の合計100重量部に対して0.1~40重量部、あるいは、所望により添加した(共)重合体も含めた樹脂成分合計100重量部に対し0.1~40重量部が好ましい。さらには、1~40重量部が好ましい。

【0041】本発明に係る芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、N-置換マレイミド化合物、シアン化ビニル化合物および共重合可能な単量体から選ばれた一種または二種以上の単量体から得られる(共)重合体(D)の芳香族アルケニル化合物としては例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等であり、メタクリル酸エステルとしては例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等であり、アクリル酸エステルとしては例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等であり、N-置換マレイミド化合物としてはN-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等であり、シアン化ビニル化合物としては例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等である。

【0042】該重合体の具体例としてはポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体(SAN樹脂)、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、メチルメタクリレート-スチレン共重合体、メチルメタクリレート-スチレン-アクリロニトリル共重合体が挙げられる。

【0043】該共重合体(D)を配合する場合は成分(A)、(B)および(D)の合計100重量部に対して、1~40重量部が好ましい。該成分を添加すると流動性及び耐薬品性が改良される。

【0044】該共重合体(D)は公知の重合法で製造され、該共重合体のみを重合し得ることもできるシグラフト共重合体(A)を製造する際に副成されるグラフト結合していない該共重合体としても得られる。

【0045】本発明に係るポリテトラフロエチレン(E)の性状は0.05~1000 μ mの平均粒子径、1.2~2.3g/cm³の密度、65~76重量%のフッ素含有量をもつものが好ましい。テトラフロエチレンの添加形態は粉体のまま添加しても良く、また、グラフト共重合体(A)と共凝固した粉体に添加しても良く、さらには、(メタ)アクリル酸エステル(共)重合体あるいはアクリロニトリル-スチレン共重合体等の重合体粒子にテトラフロエチレン粒子を担持した構造体で添加しても良い。

【0046】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物に用いることのできるポリテトラフロエチレン(E)の配合量は成分(A)および(B)の合計100重量部に対し

て、0.001~5重量部が好ましい。

【0047】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物にはポリテトラフロエチレンのほかにも難燃助剤を用いることができる。具体的には以下のものが挙げられるがこれに限定されるものではない。例として、イソシアヌル酸、メラミン、シアヌル酸、メラミンシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、1,3,5-トリアリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン、トリメチルアミノシアヌレート等の有機窒素化合物。直鎖状あるいは環状フォスファゼン等の有機窒素リン化合物。酸化チタン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化鉄等の金属酸化物。炭酸コバルト、炭酸ニッケル、炭酸銅、炭酸アルミニウム、炭酸亜鉛などの炭酸金属塩があげられる。

【0048】本発明に係るグラフト共重合体(F)のゴム質重合体としては、特に制限は無いがブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、イソブレンゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンエングラム、アクリルゴム、シリコンゴム、ブタジエン-アクリル複合ゴム、シリコーン-アクリル複合ゴム、熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【0049】芳香族アルケニル化合物としては例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等であり、メタクリル酸エステルとしては例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等であり、アクリル酸エステルとしては例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等であり、シアン化ビニル化合物としては例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等である。メチルメタクリレートを一種使用するかあるいはスチレンとアクリロニトリルの併用することが好ましい。

【0050】該グラフト共重合体は公知の方法により製造される。

【0051】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は通常の公知の混練機械によって押し出しし、成形することにより製造することができる。このような成形機としては押出機、射出成形機、ブロー成形機、カレンダー成形機およびインフレーション成形機等が挙げられる。

【0052】さらに、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて染料、顔料、安定剤、ガラス繊維、炭素繊維等の補強剤、タルク、マイカ等の充填剤、流動性改良剤、帯電防止剤、導電性付与剤、防曇剤、発泡剤、抗菌剤等々を配合することができる。

【0053】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物から得られる成形品の用途としては、特に限定されるものではないが、例えばコピー機、FAX機、プリンター、デスクトップ型/ノート型/タワー型/サーバ型コンピュータ、PDA、携帯電話/PHS、TV、ビデオデッ

キ、オーディオ機器等の各種OA・情報・家電機器のハウジングおよびシャーシ部品、PHS交換機、電話交換機等のハウジング、エアコン／クーラーの室内外機のハウジングおよびダクトホースカバー、家電機器のハウジング、食器用途、表示部品および各種建材部材等の難燃性が必要となる用途が挙げられる。

【0054】

【実施例】以下実施例により本発明を説明する。なお、参考例、実施例および比較例において『部』および『%』は特に断らない限り『重量部』および『重量%』を意味する。

【0055】参考例におけるラテックス中のポリオルガノシロキサン重量平均粒子径および実施例におけるラテックス中のグラフト共重合体の重量平均粒子径は、大塚電子(株)製DL S-700型を用いた動的光散乱法により求めた。

【0056】参考例におけるグラフト共重合体中のアセトン不溶分量の測定は、冷却管および加熱器を備えたフラスコ中にグラフト共重合体約2.5g(秤量)およびアセトン80mlを入れ、加熱器により65℃で3時間加熱抽出処理を行い、冷却後依次为内液を日立工機(株)遠心分離器を用いて15000回転/分の条件下で3分処理することによって、アセトン不溶分を分離し、ついで上澄みを取り除いた後の沈殿物を乾燥後、その重量を測定し、以下の式で算出した。

【0057】アセトン不溶分(重量%) = 分離処理後の沈殿物乾燥重量 / アセトン抽出前のグラフト共重合体重量 × 100

実施例および比較例における樹脂組成物の製造において、下記原料を使用した。

【0058】・ポリメタクリレート樹脂：三菱エンビロンプラスチック(株)製パレックス7022A

・フェニルビス(ジフェニルメチル)：大八化学(株)製CR733 S

・フェニルビス(ジメチルフェニル)メチル：旭電化工業(株)製7022A FP-500

・トリフェニルメチル：大八化学(株)製TPP

・7-アクリロキシステレン共重合体：アクリロニトリル成分29%およびスチレン成分71%よりなり、N、N-ジメチルホルムアミド溶液から測定した還元粘度が0.90 dL/gであるアクリロニトリル-スチレン共重合体を懸濁重合法にて調製し、使用した

・ポリメチルメタクリレート：三菱レイオン(株)製アクリベットVH

・ABSグラフト共重合体：炭基含有共重合体にて肥大化したポリブタジエン100部にアクリロニトリル(30部)とスチレン(70部)の混合物をグラフト重合させたABSグラフト共重合体を乳化重合法にて調製し使用した

・ポリテトラフロロエチレン：旭硝子(株)製フルオン 50

CD-1

実施例および比較例における樹脂組成物の難燃性試験は、UL94法に準拠した方法で行った。

【0059】(参考例1) ポリオルガノシロキサンラテックス(L-1)の製造

テトラエトキシシラン2部、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメチルシラン0.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン97.5部を混合し、シロキサン混合物100部を得た。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ1部を溶解した蒸留水200部に上記混合シロキサン100部を加え、ホモキナーにて10,000rpmで予備攪拌した後、ホモジナイザーにより300kg/cm²の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液をコンデンサーおよび攪拌翼を備えたセパラルフラスコに移し、混合攪拌しながら80℃で5時間加熱した後20℃で放置し、48時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスのpHを7.4に中和し、重合を完了しポリオルガノシロキサンラテックスを得た。得られたポリオルガノシロキサンの重合率は89.5%であり、ポリオルガノシロキサンの平均粒子径は0.16μmであった。

【0060】(参考例2) 複合ゴム系グラフト共重合体(C-1)の製造

上記ポリオルガノシロキサンラテックス(L-1)を240部採取し攪拌機を備えたセパラルフラスコにいれ、窒素置換をしてから50℃に昇温し、n-ブチルアクリレート7.5部、アリルメタクリレート1.5部およびtert-ブチルヒドロペルオキシド0.56部の混合液を仕込み30分間攪拌し、この混合液をポリオルガノシロキサン粒子に浸透させた。次いで、硫酸第1鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩0.006部、ロンガリット0.26部および蒸留水5部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後内温70℃で2時間保持し重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、複合ゴムの平均粒子径を測定したところ0.22μmであった。また、このラテックスを乾燥し固形物を得、トルエンで90℃、12時間抽出し、ゲル含量を測定したところ97.3%であった。

【0061】この複合ゴムラテックスに、tert-ブチルヒドロペルオキシド0.06部とメチルメタクリレート11部との混合液を70℃にて15分間にわたり滴下し、その後70℃で4時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。得られたグラフト共重合体ラテックスを加熱した酢酸カルシウム水溶液中に滴下し、凝固、分離し洗浄した後75℃で16時間乾燥し、粉末状の複合ゴム系グラフト共重合体を得た。アセトン不溶分は100%であった。

【0062】(参考例3) 複合ゴム系グラフト共重合

体 (C-2) の製造

参考例 2 のグラフト重合におけるメチルメタクリレート 11 部、tert-ブチルヒドロペルオキシド 0.06 部をアクリロニトリル 3.3 部、スチレン 7.7 部、tert-ブチルヒドロペルオキシド 0.3 部にかえて重合した以外は参考例 2 と同様にして複合ゴム系グラフト共重合体を得た。

【0063】(参考例 4) 複合ゴム系グラフト共重合体 (C-3) の製造

参考例 2 の複合ゴム重合におけるポリオルガノシロキサンラテックス (L-1) を 100.5 部、蒸留水を 74.5 部、n-ブチルアクリレート を 53.9 部、アリルメタクリレート を 1.1 部および tert-ブチルヒドロペルオキシド を 0.41 部にかえて、また、グラフト重合においてメチルメタクリレート を 15 部にかえて重合した以外は参考例 2 と同様にして複合ゴム系グラフト共重合体を得た。

【0064】(参考例 5) 複合ゴム系グラフト共重合体 (C-4) の製造

参考例 3 の複合ゴム重合におけるポリオルガノシロキサンラテックス (L-1) を 100 部、蒸留水を 120 部、n-ブチルアクリレート を 37.5 部、アリルメタクリレート を 2.5 部および tert-ブチルヒドロペルオキシド を 0.3 部にかえて、また、グラフト重合においてアクリロニトリル 9 部、スチレン 21 部にかえて重合した以外は参考例 3 と同様にして複合ゴム系グラフト共重合体を得た。

【0065】(参考例 6) シリコン系グラフト共重合体 (S-1) の製造

上記ポリオルガノシロキサンラテックス (L-1) を 2

40 部採取し攪拌機を備えたセパラルプラスチックにいい、窒素置換をしてから 70℃ に昇温し、tert-ブチルヒドロペルオキシド 0.15 部とメチルメタクリレート 20 部との混合液を 70℃ にて 30 分間にわたり滴下し、その後 70℃ で 4 時間保持し、ポリオルガノシロキサンへのグラフト重合を完了した。得られたグラフト共重合体ラテックスを加熱した酢酸カルシウム水溶液中に滴下し、凝固、分離し洗浄した後 75℃ で 16 時間乾燥し、粉末状のグラフト共重合体を得た。

【0066】(実施例 1) 樹脂組成物の製造

表 1 に示した配合およびこれらに加え酸化安定剤 (アデカ・アエガス化学株式会社 AO-60、AO-412S) 各 0.5 部を混合し、この混合物を 250℃ に加熱した二軸押出機に供給し、混練してペレットを得た。

【0067】得られたペレットを 20mmφ、35オンスのスクリュインライン成形機で、シリンドラ温度 250℃、金型温度 60℃、成形サイクル 3 秒にて各試験片を作成した。

【0068】ASTM: D256 に準拠しアイゾット衝撃試験、ASTM: D648 に準拠し荷重たわみ温度 (HDT) 試験、UL94 燃焼試験を実施した。

【0069】上記条件にて幅 15mm、厚み 2mm のスパイラルを成形し、スパイラル流動長を測定した。

【0070】上記条件にて 100mm×100mm×厚み 3mm の平板を作成しその表面光沢をスガ試験機 (UGV-5K) により測定した。

【0071】以上の測定結果を表 1~3 に示す。

【0072】

【表 1】

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
樹脂配合 (部)										
(A) グラフト共重合体 (C-1)	20		20		20		20		15	
グラフト共重合体 (C-2)		20		20		20		20		15
グラフト共重合体 (C-3)										
グラフト共重合体 (C-4)										
(B) ポリカーボネート樹脂	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
(C) トリフェニルフォスフェート	7	7					5	5	7	7
CR733S			7	7						
FP-500					7	7				
(D) アクリロニトリル-スチレン共重合体										
ポリメチルメタクリレート									5	5
(E) ポリテトラフロロエチレン							0.3	0.3		
(F) ABS樹脂										
耐燃性評価										
UL94 V-0試験 判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
耐熱性評価										
HDT: 熱変形 (°C)	103	104	107	108	108	109	107	108	104	106
流動性評価										
スパイラル流動長 (mm)	268	270	255	257	254	254	260	261	280	291

【0073】

* * 【表2】

	実施例								比較例			
	11	12	13	14	15	16	17	18	1	2	3	4
樹脂配合 (部)												
(A) グラフト共重合体 (C-1)	20		10		5		10	10				
グラフト共重合体 (C-2)		20		10		5						
グラフト共重合体 (C-3)									20		20	
グラフト共重合体 (C-4)										20		20
(B) ポリカーボネート樹脂	70	70	80	90	95	95	100	80	80	80	80	80
(C) トリフェニルフォスフェート	7	7	4	4	4	4	7	10	7	7	19	19
CR733S												
FP-500												
(D) アクリロニトリル-スチレン共重合体	10	10										
ポリメチルメタクリレート												
(E) ポリテトラフロロエチレン								0.3				
(F) ABS樹脂								10				
耐燃性評価												
UL94 V試験: 判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	不合格	不合格	V-0	V-0
耐熱性評価												
HDT: 熱変形 (°C)	103	104	128	128	128	130	105	100	104	105	72	73
流動性評価												
スパイラル流動長 (mm)	379	385	220	222	220	222	275	307	270	271	475	478

【0074】

【表3】

	実施例		比較例
	19	20	5
樹脂配合 (群)			
(A) グラフト共重合体 (C-1)	20	20	
グラフト共重合体 (C-2)			
(B) ポリカーボネート樹脂	80	80	80
(C) トリフェニルフォスフェート	7	7	7
(D) ポリテトラフロロエチレン			
(F) グラフト共重合体 (S-1)			20
耐衝撃性評価			
1 x 衝撃強度 (kgcm/cm) (1/8" 厚み: 1/2" 付き)	71	76	35
外観評価			
光沢度 (%)	98	95	85

【0075】以上の実施例および比較例より、次のことが明らかとなった。

【0076】表1～2により本発明の実施例は比較例に対し難燃性に優れることが判り、高度なレベルで難燃性と耐熱性のバランスとれていることが判る。また、耐衝撃性は高いレベルを保持している。

【0077】表3により本発明の実施例は比較例に対し*

*耐衝撃性に優れ、また、成形体表面外観に優れることが判る。

【0078】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、塩素、臭素化合物を含まずに高い難燃性、耐衝撃性、耐熱性を示し各種工業材料として有用である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 BC03Y BC06Y BD15Z BG06Y
 BN06U BN09X BN11U BN14U
 BN16U BN22U BN22X CG00W
 CP17U CP17W CP17X EW046
 FD13Z FD136 GG01 GL00
 GQ00
 4J026 AA45 AA46 AA47 AA61 AA63
 AB44 AC15 AC18 AC29 AC32
 AC36 BA05 BA27 BA28 BA29
 BA31 BB01 BB02 BB03 DA04
 DA09 DA12 DA13 DA14 DA15
 DA16 DB04 DB12 DB13 DB16
 DB23 DB24 DB28 GA09